



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 814 110 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
29.12.1997 Patentblatt 1997/52

(51) Int. Cl.⁶: **C08G 77/04**, **C09D 183/04**,
C04B 41/49

(21) Anmeldenummer: **97108564.2**

(22) Anmeldetag: **28.05.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

(30) Priorität: **17.06.1996 DE 19624032**

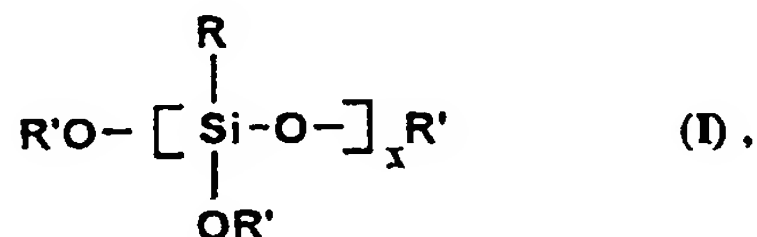
(71) Anmelder:
HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT
45764 Marl (DE)

(72) Erfinder:
• **Standke, Brukhard, Dr.**
79540 Lörrach (DE)
• **Edelmann, Roland**
79664 Wehr (DE)

• **Frings, Albert, Dr.**
79618 Rheinfelden (DE)
• **Horn, Michael, Dr.**
79618 Rheinfelden (DE)
• **Jenkner, Peter, Dr.**
79618 Rheinfelden (DE)
• **Laven, Ralf, Dr.**
79739 Niederdossenbach (DE)
• **Monkiewicz, Jaroslaw, Dr.**
79618 Rheinfelden (DE)
• **Die andere Erfinder haben auf ihre Nennung**
verzichtet

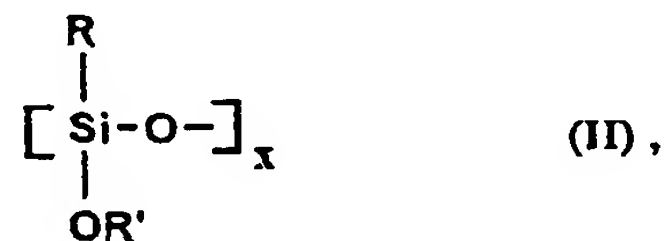
(54) **Oligomerengemisch kondensierter Alkylalkoxysilane**

(57) Die Erfindung betrifft ein Oligomerengemisch kettenförmig und/oder cyclisch kondensierter Alkylalkoxysilane, wobei das Oligomerengemisch weniger als 2 Gew.-% an freien Alkoholen enthält und die kondensierten Alkoxysilane der allgemeinen Formel I



worin R eine Alkylgruppe mit 3 bis 18 C-Atomen darstellt,
R' einen Methylrest oder einen Ethylrest oder ein Wasserstoffatom sowie einen Methylrest oder ein Wasserstoffatom sowie einen Ethylrest darstellt,
der Oligomerisierungsgrad im Bereich von $2 \leq x \leq 20$ liegt
und der Quotient aus dem molaren Verhältnis [Si / Alkoxy-Gruppierung] ≥ 1 ist,

und/oder der allgemeinen Formel II



worin R eine Alkylgruppe mit 3 bis 18 C-Atomen darstellt,
R' einen Methylrest oder einen Ethylrest oder ein Wasserstoffatom sowie einen Methylrest oder ein Wasserstoffatom sowie einen Ethylrest darstellt,
der Oligomerisierungsgrad mit $x \geq 3$ ist
und der Quotient aus dem molaren Verhältnis [Si / Alkoxy-Gruppierung] ≥ 1 ist,

genügen, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie seine Verwendung für die Hydrophobierung mineralischer Oberflächen.

EP 0 814 110 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Oligomerengemische kettenförmig und/oder cyclisch kondensierter Alkylalkoxysilane, ein Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung.

Alkyltrialkoxysilane setzen bei der Hydrolyse Alkohol frei. In der Menge beträgt dieser Hydrolysealkohol beispielsweise bei Octyltriethoxysilan rund 50 Gew.-% des eingesetzten Trialkoxysilans. - Viele Anwendungen bleiben für die Alkyltrialkoxysilane daher verschlossen oder werden hierdurch beeinträchtigt, z. B. wegen notwendigem Explosionsschutz oder aus ökologischen Gründen - Stichwort: VOC = volatile organic compounds. Aus anwendungstechnischer Sicht wäre es jedoch oft wünschenswert, Stoffe mit Eigenschaften ähnlich denen der reinen Alkyltrialkoxysilane verfügbar zu haben, ohne obige Nachteile in Kauf nehmen zu müssen. Solche Stoffe könnten insbesondere bei der Hydrophobierung mineralischer Oberflächen eingesetzt werden.

Aus der europäischen Patentanmeldung Nr. 0 518 057 sind Gemische von Siloxan-Oligomeren mit einem Oligomerisierungsgrad von 0 bis 8 bekannt, wobei die Siloxane pro Si-Atom höchstens eine Vinyl-Gruppe sowie Methoxy- bzw. Ethoxy-Gruppen und gegebenenfalls Alkyl-Gruppen mit 1 bis 18 C-Atomen enthalten. Ferner offenbart die EP 0 518 057 A1 ein Verfahren zur Herstellung dieser Siloxan-Gemische. Die Siloxan-Gemische, die sich aufgrund ihrer Funktionalisierung durch Vinyl-Gruppen auszeichnen, sind insbesondere als Vernetzungsmittel bei der Herstellung von Kabelmassen auf der Basis thermoplastischer Polyolefine und ähnlicher Anwendungen im Zusammenspiel mit organischen, vernetzbaren Stoffen geeignet.

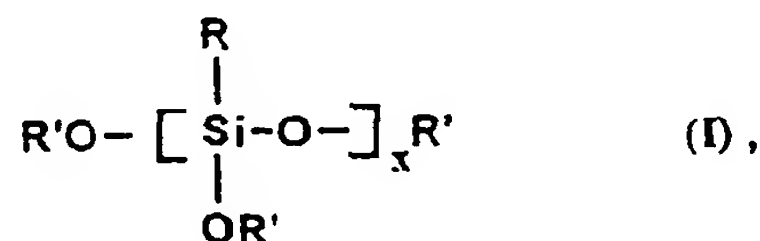
Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine Flüssigkeit bereitzustellen, die geeignet ist, insbesondere auf mineralische Oberflächen aufzuziehen und eine Benetzung der mineralischen Oberflächen durch eine hydrophile Flüssigkeit, beispielsweise Wasser, weitgehend zu verhindern, d. h. die mineralischen Oberflächen zu hydrophobieren, und die beim Aufbringen auf mineralische Oberflächen unter Zusatz von Wasser deutlich weniger Alkohole freisetzt, als bei der Anwendung von Alkyltrialkoxysilanen in konzentrierter Form unter entsprechenden Bedingungen.

Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst.

Es wurde nun gefunden, daß beispielsweise aus Octyltriethoxysilan durch kontrollierte Hydrolyse- und Kondensationsreaktion in Gegenwart eines sauren Katalysators und nachfolgender destillativer Entfernung des Hydrolysealkohols unter vermindertem Druck, wobei die destillative Aufarbeitung des Reaktionsgemisches unter weitgehend schonenden Bedingungen erfolgt, ein niedrigviskoses Gemisch an Octylethoxysiloxanen erhalten wird, worin der Gehalt an Ethoxy-Gruppen bei weniger als 20 Gew.-% und der Gehalt an freiem Ethanol bei weniger als 1,5 Gew.-% liegt und

einen Flammpunkt von 125 °C besitzt - hierzu im Vergleich: reines Octyltriethoxysilan besitzt einen Flammpunkt von 109 °C. Darüber hinaus eignen sich die erfindungsgemäßen Oligomerengemische in hervorragender Weise, um mineralische Oberflächen zu hydrophobieren, ohne daß dabei - im Vergleich zur Anwendung von Alkyltrialkoxysilanen in konzentrierter Form - erhebliche Mengen an Alkoholen durch Hydrolyse frei werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Oligomerengemisch kettenförmig und/oder cyclisch kondensierter Alkylalkoxysilane, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Oligomerengemisch weniger als 2 Gew.-% an freien Alkoholen enthält und die kondensierten Alkoxysilane der allgemeinen Formel I

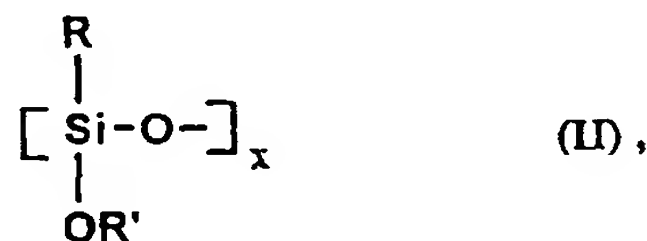


worin R eine Alkylgruppe mit 3 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise 4 bis 16 C-Atomen, ganz besonders vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen, darstellt,

R' einen Methylrest oder einen Ethylrest oder ein Wasserstoffatom sowie einen Methylrest oder ein Wasserstoffatom sowie einen Ethylrest darstellt, der Oligomerisierungsgrad im Bereich von $2 \leq x \leq 20$ liegt

und der Quotient aus dem molaren Verhältnis [Si / Alkoxy-Gruppierung] ≥ 1 ist,

und/oder der allgemeinen Formel II



worin R eine Alkylgruppe mit 3 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise 4 bis 16 C-Atomen, ganz besonders vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen, darstellt,

R' einen Methylrest oder einen Ethylrest oder ein Wasserstoffatom sowie einen Methylrest oder ein Wasserstoffatom sowie einen Ethylrest darstellt, der Oligomerisierungsgrad mit $x \geq 3$ ist

und der Quotient aus dem molaren Verhältnis [Si / Alkoxy-Gruppierung] ≥ 1 ist,

genügen.

Die erfindungsgemäßen Oligomerengemische weisen vorzugsweise einen Gehalt an Alkoxy-Gruppen von mehr als 0,01 Gew.-% und weniger als 20 Gew.-% auf, die Werte sind jeweils auf das Gewicht des vorliegenden Oligomerengemisches bezogen.

Darüber hinaus enthalten die erfindungsgemäßen Oligomerengemische bevorzugt Alkyl-Gruppen - in den allgemeinen Formeln als R dargestellt - mit jeweils derselben Kettenlänge. - Insbesondere ist R eine Octyl-Gruppe.

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Oligomerengemische eine Viskosität von weniger als 100 mPa · s auf.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch das Verfahren zur Herstellung eines Oligomerengemisches nach Anspruch 1 durch Hydrolyse und Kondensation von Alkyltrialkoxysilanen, wobei die eingesetzten Silane Alkyl-Gruppen mit 3 bis 18 C-Atomen und Methoxy- und/oder Ethoxy-Gruppen als Alkoxy-Gruppierungen tragen, unter Einsatz von mehr als 1 mol Wasser pro 1 mol Si und unter Einsatz von HCl als Katalysator, und destillativer Aufarbeitung des erhaltenen Reaktionsgemisches unter vermindertem Druck bei einer Sumpftemperatur von weniger als 95 °C.

Geeigneterweise führt man beim erfindungsgemäßen Verfahren die Hydrolyse und Kondensation der eingesetzten Alkyltrialkoxysilane unter Einsatz von Methanol und/oder Ethanol als Verdünnungs- sowie Lösemittel durch. Die Menge an Lösemittel wird in der Regel so gewählt, daß ein einphasiges Gemisch entsteht.

Für die Hydrolyse von Octyltriethoxysilan kann man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise 1,2 mol Wasser pro 1 mol Silan einsetzen.

Als Hydrolysekatalysator, der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in der Regel bei der späteren destillativen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wieder nahezu quantitativ entfernt werden kann, wird vorzugsweise HCl eingesetzt. Es können aber auch andere Säuren als Katalysator verwendet werden.

Die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion wird beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Regel schonend, vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 80 °C, besonders vorzugsweise von 30 bis 78 °C, durchgeführt. Die Umsetzung kann auch unter Schutzgas durchgeführt werden. Ferner wird die Umsetzung geeigneterweise unter Normaldruck durchgeführt.

Die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion wird beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt unter Rühren und über einen Zeitraum von 1 bis 2 Stunden durchgeführt.

Ein so erhaltenes Reaktionsgemisch wird beim erfindungsgemäßen Verfahren destillativ unter vermindertem Druck aufgearbeitet. Dabei erfolgt, ebenfalls unter weitgehend schonenden Bedingungen, die Entfernung eines Großteils der Menge an freiem Alkohol, geeigneterweise wird gleichzeitig die Katalysatorkom-

ponente mit ausgetragen. Bei der destillativen Aufarbeitung sollte die Sumpftemperatur insbesondere nicht oberhalb von 90 °C liegen. Bevorzugt wird das Reaktionsgemisch unter Einleiten eines Inertgasstromes, beispielsweise Stickstoff, aufgearbeitet. Als Rückstand der destillativen Aufarbeitung wird das erfindungsgemäße Produkt als klare, niedrigviskose Flüssigkeit erhalten.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Oligomerengemische ist es auch, daß deren Flammpunkt oberhalb der Flammpunkte der entsprechenden reinen Alkyltrialkoxysilane oder deren alkoholischen Lösungen liegt. So liegen die Flammpunkte der erfindungsgemäßen Oligomerengemische vorzugsweise oberhalb 100 °C, besonders vorzugsweise oberhalb 110 °C.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner die Verwendung eines erfindungsgemäßen Oligomerengemisches nach Anspruch 1 oder eines nach Anspruch 7 hergestellten Oligomerengemisches für die Hydrophobierung von mineralischen Oberflächen.

Stoffe mit solchen mineralischen Oberflächen sind beispielsweise: Baustoffe wie Beton, Zement, Mörtel, Kalksandstein, Ziegel oder jegliche Art von Natursteinen oder auch anorganische Pulver, wie beispielsweise gängige Füllstoffe oder Pigmente, Aluminiumoxide oder Aluminiumoxidhydrate, wie Aluminiumtrihydrat, Kieselsäuren, Quarz, Glimmer, Titan-, Zirkon-, Hafniumoxide oder Titan-, Zirkon-, Hafniumoxidhydrate, Eisenoxide bzw. Eisenoxidhydrate oder Cobalt bzw. Cobaltoxidhydrate oder auch Kalk und Tonminerale sowie Eisenglimmer, Talkur, Zinkphosphate und Calciummetaphosphate.

Geeigneterweise kann man ein erfindungsgemäßes Oligomerengemisch bei der Herstellung mineralischer Stoffe mit hydrophoben Eigenschaften einsetzen, insbesondere für pulverförmige Stoffe, vorzugsweise nach Aufbringen einer oxidischen Zwischenschicht, insbesondere einer Siliziumoxid- und/oder einer Aluminiumoxidschicht.

Die Erfindung wird durch das nachfolgende Beispiel näher erläutert:

Beispiel

In einem 4 l Rührreaktor aus Glas mit Vakuum-, Dosier- und Destillationseinrichtung sowie Stickstoffeinleitrohr werden 2 208 g Octyltriethoxysilan vorgelegt und anschließend 168 g Wasser vorher gemischt mit 6,9 g 32 Gew.-% wäßriger HCl und 400 g Ethanol bei 30 - 70 °C unter Normaldruck zudosiert. Das klare Gemisch wird ca. 2 h bei ca. 77 °C unter leichtem Rückfluß gehalten. Es resultiert ein klares Reaktionsgemisch. Anschließend wird unter Anlegen von Vakuum bei von 400 mbar auf ca. 5 mbar fallendem Druck und einer Sumpftemperatur unter 95 °C bei gleichzeitigem Einleiten eines Stickstoffstromes Ethanol abdestilliert (ca. 7 h). Man isoliert 1 550 g Produkt mit folgenden Eigenschaften:

Freies Ethanol (gaschromatografisch): 1,3 Gew.-%

0,8 mol Ethoxygruppen pro mol Si (¹H-NMR)

Viskosität: 38,8 mPa · s (DIN 53 015)

Siedepunkt: 280 °C

Flammpunkt: 125 °C

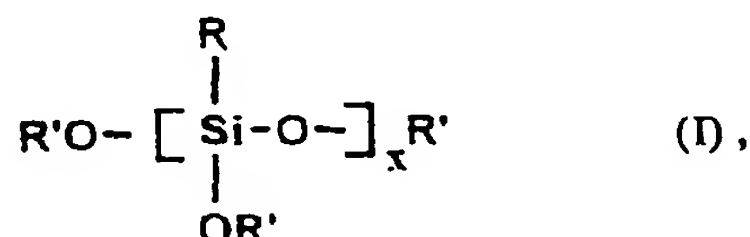
Dichte: 0,95 g/ml

Cl-Gehalt: 66 Gew.-%

Oligomerisierungsgrad: 3 - 20, mittlere Molmasse 160 g/mol (GPC ▲ Gelpermeationschromatographie, SFC ▲ superkritische Flüssigkeitschromatographie)

Patentansprüche

1. Oligomerengemisch kettenförmig und/oder cyclisch kondensierter Alkylalkoxysilane, dadurch gekennzeichnet, daß das Oligomerengemisch weniger als 2 Gew.-% an freien Alkoholen enthält und die kondensierten Alkoxysilane der allgemeinen Formel I



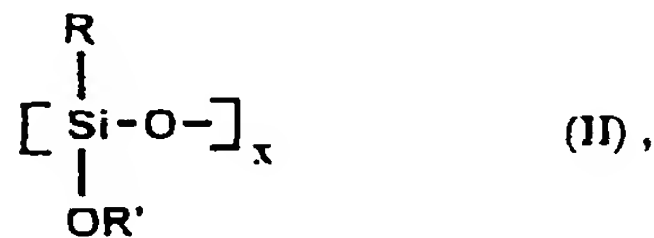
worin R eine Alkylgruppe mit 3 bis 18 C-Atomen darstellt,

R' einen Methylrest oder einen Ethylrest oder ein Wasserstoffatom sowie einen Methylrest oder ein Wasserstoffatom sowie einen Ethylrest darstellt,

der Oligomerisierungsgrad im Bereich von $2 \leq x \leq 20$ liegt

und der Quotient aus dem molaren Verhältnis [Si / Alkoxy-Gruppierung] ≥ 1 ist,

und/oder der allgemeinen Formel II



worin Reine Alkylgruppe mit 3 bis 18 C-Atomen darstellt,

R' einen Methylrest oder einen Ethylrest oder ein Wasserstoffatom sowie einen Methylrest oder ein Wasserstoffatom sowie einen Ethylrest darstellt,

der Oligomerisierungsgrad mit $x \geq 3$ ist und der Quotient aus dem molaren Verhältnis [Si / Alkoxy-Gruppierung] ≥ 1 ist,

genügen.

2. Oligomerengemisch nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Alkoxy-Gruppen von mehr als 0,01 Gew.-% und weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des vorliegenden Oligomerengemisches.
3. Oligomerengemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R eine Alkyl-Gruppe mit jeweils derselben Zahl an C-Atomen ist.
4. Oligomerengemisch nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Reine Octyl-Gruppe ist.
5. Oligomerengemisch nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch eine Viskosität von weniger als 100 mPa · s.
6. Oligomerengemisch nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch einen Flammpunkt oberhalb von 100°C.
7. Verfahren zur Herstellung eines Oligomerengemisches nach Anspruch 1 durch Hydrolyse und Kondensation von Alkyltrialkoxysilanen, wobei die eingesetzten Silane Alkyl-Gruppen mit 3 bis 18 C-Atomen und Methoxy- und/oder Ethoxy-Gruppen als Alkoxy-Gruppierungen tragen, unter Einsatz von mehr als 1 mol Wasser pro 1 mol Si und unter Einsatz von HCl als Katalysator, und destillativer Aufarbeitung des erhaltenen Reaktionsgemisches unter vermindertem Druck bei einer Sumpftemperatur von weniger als 95 °C.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrolyse und Kondensation der eingesetzten Alkyltrialkoxysilane unter Einsatz von Methanol und/oder Ethanol als Verdünnungs- sowie Lösemittel durchführt.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrolyse und Kondensation der eingesetzten Alkyltrialkoxysilane bei einer Temperatur zwischen 10 und 80 °C unter Normaldruck durchführt.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7

bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß man das Reaktionsgemisch unter Einleiten
eines Inertgasstromes aufarbeitet.

5

11. Verwendung eines Oligomerengemisches nach
Anspruch 1 oder eines nach Anspruch 7 hergestell-
ten Oligomerengemisches für die Hydrophobierung
von mineralischen Oberflächen.

10

12. Verwendung eines Oligomerengemisches nach
Anspruch 11 für die Hydrophobierung pulverförmiger
Stoffe.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Eur päisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 10 8564

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP 0 579 453 A (DOW CORNING) 19.Januar 1994 * Seite 2, Zeile 50 - Seite 4, Zeile 37 * * Seite 4, Zeile 53 - Seite 5, Zeile 25; Ansprüche 1,1,2,4,6,7; Beispiele *	1-5,11	C08G77/04 C09D183/04 C04B41/49
X	WO 92 06101 A (PROSOCO INC) 16.April 1992 * Seite 1, Zeile 6-9 * * Seite 5, Zeile 9 - Seite 6, Zeile 12 * * Seite 11, Zeile 9-13 * * Seite 13, Zeile 7-13; Ansprüche 1-4,8,9,13; Beispiele *	1-5,11	
X	J.K.CRANDALL, C. MOREL-FOURIER: "Siloxanes from the hydrolysis of isopropyltrimethoxysilane." JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, Bd. 489, 1995, Seiten 5-13, XP004024184 * Seite 11, linke Spalte, Absatz 2 - Seite 12, rechte Spalte, Absatz 4 *	1-3,5,6	
A	EP 0 716 127 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 12.Juni 1996 * das ganze Dokument *	1-11	C08G C09D C04B
A,D	EP 0 518 057 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 16.Dezember 1992 * das ganze Dokument *	1-9	
A	EP 0 675 128 A (HULS AMERICA INC) 4.Oktober 1995 * Seite 3, Zeile 11-47 *	7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 20.Oktober 1997	Prüfer Hutton, D
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 10 8564

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP 0 049 365 A (DYNAMIT NOBEL AG) 14.April 1982 * Seite 1, Zeile 18 - Seite 5, Zeile 4 * * Seite 5, Zeile 19 - Seite 6, Zeile 23; Ansprüche; Beispiele * -----	1-12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abchlußdatum der Recherche 20.Oktober 1997	Prüfer Hutton, D
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mchtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 03 01 5135

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23-07-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0518057 A	16-12-1992	DE 4137278 A1	10-12-1992
		CA 2070578 A1	09-12-1992
		DE 59209434 D1	03-09-1998
		EP 0518057 A1	16-12-1992
		ES 2120423 T3	01-11-1998
		FI 922613 A	09-12-1992
		JP 2962934 B2	12-10-1999
		JP 5194544 A	03-08-1993
		US 5282998 A	01-02-1994
DE 19624032 A	18-12-1997	DE 19624032 A1	18-12-1997
		CA 2207977 A1	17-12-1997
		DE 59703030 D1	05-04-2001
		EP 0814110 A1	29-12-1997
		JP 10059984 A	03-03-1998
		PL 320584 A1	22-12-1997
		US 5932757 A	03-08-1999
EP 0245938 A	19-11-1987	EP 0245938 A2	19-11-1987
		FI 875291 A	01-12-1987
		WO 8705916 A2	08-10-1987
		GB 2188640 A	07-10-1987
		JP 63503147 T	17-11-1988
WO 9007542 A	12-07-1990	SE 462752 B	27-08-1990
		AT 111128 T	15-09-1994
		AU 624211 B2	04-06-1992
		AU 4818390 A	01-08-1990
		CA 2006509 A1	23-06-1990
		DE 68918114 D1	13-10-1994
		DE 68918114 T2	19-01-1995
		DK 122491 A	21-06-1991
		EP 0449939 A1	09-10-1991
		ES 2058886 T3	01-11-1994
		JP 2648390 B2	27-08-1997
		JP 3505749 T	12-12-1991
		KR 9504183 B1	27-04-1995
		NO 890530 A ,B,	11-08-1989
		NO 912277 A ,B,	13-06-1991
		SE 8804639 A	23-12-1988
		WO 9007542 A1	12-07-1990
		US 5350812 A	27-09-1994

EPO FORM P0461



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X,D	EP 0 518 057 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 16. Dezember 1992 (1992-12-16) * Ansprüche 1,4 *	1-3,5,6	C08K5/54 C08G77/18 C07F7/08 C07F7/21
X,D	DE 196 24 032 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 18. Dezember 1997 (1997-12-18) * Anspruch 1 *	1-3	
X	EP 0 245 938 A (BP CHEM INT LTD) 19. November 1987 (1987-11-19) * Seite 4, Zeile 40 - Zeile 43 * * Ansprüche 1,9,14 *	1-6	
A,D	WO 90 07542 A (NESTE OY) 12. Juli 1990 (1990-07-12) * Anspruch 1 *	1-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C08K C07F C08G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 23. Juli 2003	Prüfer Russell, G
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	